

⑯ Aktenzeichen: 197 40 673.4
⑯ Anmeldetag: 16. 9. 97
⑯ Offenlegungstag: 18. 3. 99

⑯ Anmelder:
Krupp Uhde GmbH, 44141 Dortmund, DE
⑯ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Meinke, Dabringhaus
und Partner, 44137 Dortmund

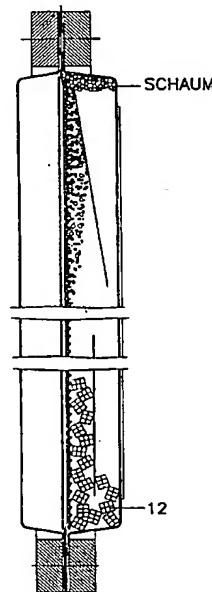
⑯ Erfinder:
Borucinski, Thomas, Dr., 44139 Dortmund, DE;
Gegner, Jürgen, 44287 Dortmund, DE; Dulle,
Karl-Heinz, 59399 Olfen, DE; Wollny, Martin, 58455
Witten, DE; Schneider, Carola, 01324 Dresden, DE;
Prasser, Horst-M., Dr., 01324 Dresden, DE
⑯ Entgegenhaltungen:
US 55 71 390 A
EP 01 89 535 B1
EP 00 43 774 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Elektrolyseapparat

⑯ Mit einem Elektrolyseapparat zur Durchführung elektrochemischer Prozesse mit wenigstens einer plattenförmigen Elektrolysezelle, die ein Gehäuse aufweist, wobei das Gehäuse Einrichtungen zum Zuführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseeingangsstoffe und Einrichtungen zum Abführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseprodukte und eine Anode und Kathode aufweist, wobei die Anode und die Kathode von einer Trennwand voneinander getrennt und mit der jeweils zugeordneten Rückwand des Gehäuses elektrisch leitend verbunden sind, soll eine Lösung geschaffen werden, mit der mit möglichst einfachen Mitteln eine Schaumbildung verhindert wird.
Dies wird dadurch erreicht, daß im Gehäuse (3, 4) der jeweiligen Elektrolysezelle (2) wenigstens in einer von der Trennwand (6) begrenzten Gehäusehälfte hydrophobe Einbauten (12) vorgesehen sind.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Elektrolyseapparat zur Durchführung elektrochemischer Prozesse mit wenigstens einer plattenförmigen Elektrolysezelle, die ein Gehäuse aufweist, wobei das Gehäuse Einrichtungen zum Zuführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseeingangsstoffe und Einrichtungen zum Abführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseprodukte und eine Anode und Kathode aufweist, wobei die Anode und die Kathode von einer Trennwand voneinander getrennt und mit der jeweils zugeordneten Rückwand des Gehäuses elektrisch leitend verbunden ist.

Ein solcher Elektrolyseapparat mit mehreren nebeneinander in einem Stapel angeordneten und in elektrischem Kontakt stehenden plattenförmigen Elektrolysezellen mit jeweils eigenem Gehäuse ist beispielsweise aus der EP 0 189 535 B1 der Anmelderin bekannt. Dieser Elektrolyseapparat dient zur Herstellung von Chlor aus wässriger Alkali-Halogenidlösung. Grundsätzlich sind solche Elektrolyseapparate aber allgemein zur Durchführung elektrochemischer Reaktionen geeignet, bei denen Gase entwickelt werden, beispielsweise bei der Chloralkalielektrolyse, der Wasserelektrolyse oder der Salzsäureelektrolyse oder bei galvanischen Prozessen, bei denen Schichten auf Trägermaterialien abgeschieden werden sollen, bei denen häufig ebenfalls eine Gasbildung stattfindet, beispielsweise die kathodische Wasserstoffentwicklung als Nebenreaktion oder als Reaktion an der Gegenelektrode.

Für diese Zwecke werden nicht nur Elektrolyseure in Hängestapelbauweise, sondern auch Elektrolyseapparate in Filterpressenbauart eingesetzt.

Bei der Gasentwicklung während eines solchen elektrochemischen Prozesses werden in der Regel kleine Primärblasen mit einem Blasendurchmesser von etwa 1 µm bis 20 µm gebildet, die sich aufgrund dieses geringen Blasendurchmessers durch eine geringe Auftriebsgeschwindigkeit auszeichnen. Dies führt insbesondere bei koaleszenzgehemmten Stoffsystemen zu einer hohen Verweilzeit der Gase im Elektrolytraum bzw. im aktiven Elektrobereich. Wird die Stromdichte erhöht, so füllt sich der Elektrolytraum zunehmend mit Gas. Aufgrund der steigenden Schwarmbehinderung der Gasblasen untereinander infolge höherer Gasgehalte werden die Blasen noch langsamer. Deshalb füllt sich die Zelle vom Zellenkopf her mit steigender Stromdichte immer mehr mit Schaum, wodurch die Zirkulation bzw. die Vermischung der Flüssigkeit, insbesondere im Schaumbereich, immer mehr behindert wird und schließlich nahezu vollständig zum Erliegen kommt. In jedem Fall bedingt der Schaum eine verminderte Vermischungsleistung des frisch eintretenden Elektrolyten mit dem im Elektrolytraum vorhandenen Elektrolyten. Somit sind diese elektrochemischen Reaktoren bezüglich ihrer maximalen Stromdichte aufgrund geringer Gasvolumenstromdichten begrenzt.

Die Schaumbildung kann sich darüber hinaus noch unterschiedlich auswirken. Zum einen bedingt die mit zunehmender Stromdichte sinkende Elektrolytmenge im betreffenden Zellenvolumen eine ungleichmäßige Konzentrationsverteilung, wodurch die Stromdichtevertteilung aufgrund des zunehmenden Elektrolytwiderstandes in Bereichen mit hohen Schaumanteilen inhomogen wird. Das hat unmittelbar eine höhere Zellspannung zur Folge. Zum anderen ist die maximale Stromdichte durch den hohen Gasgehalt in der Zelle ebenso limitiert wie die Lebensdauer von aktiven Zellenkomponenten, wie Diaphragmen, Membranen oder Elektrolytkatalysatoren zur Verminderung von Überspannungen.

In Diaphragmaelektrolyseverfahren kann Schaum zu ei-

ner mangelnden Benetzung des Diaphragmas führen, wodurch sich beispielsweise in der Chloralkali-Elektrolyse oder der alkalischen Wasserelektrolyse die Produktgase in der Zelle vermischen und explosive Gemische entstehen können. Bei Membranen elektrolyseverfahren wird die Membran in Schaumzonen nur unzureichend benetzt, was eine geringere Lebensdauer und in der Regel eine geringere Stromausbeute bedeutet.

Aufgabe der Erfindung ist deshalb, eine Lösung zu schaffen, mit der mit möglichst einfachen Mitteln eine Schaumbildung verhindert wird.

Diese Aufgabe wird bei einem Elektrolyseapparat der eingangs bezeichneten Art erfüllungsgemäß dadurch gelöst, daß im Gehäuse der jeweiligen Elektrolysezelle wenigstens in einer von der Trennwand begrenzten Gehäusehälfte hydrophobe Einbauten vorgesehen sind.

Mit der Erfindung wird auf überraschend einfache Weise eine Lösung zur Verfügung gestellt, mit der die vorerwähnte schädliche Schaumbildung verhindert werden kann. Die hydrophoben Einbauten haben den Effekt, die Gasgehalte in den elektrochemischen Reaktoren drastisch zu verringern, was dazu führt, daß das im Reaktor befindliche Elektrolytvolumen erhöht wird. Dadurch wird die Lebensdauer der aktiven Teile der Reaktoren, wie Elektroden, Diaphragmen oder Membranen erhöht, da die Stromdichtevertteilung, verglichen mit Reaktoren ohne solche koaleszenzfördernden Einbauten, homogener wird. Ein weiterer positiver Effekt ist, daß durch die hydrophoben Einbauten das Reaktorvolumen kleiner werden kann. Liegen nämlich hohe Schaumgehalte in elektrochemischen Zellen ohne hydrophobe Einbauten vor, dann darf ein kritisches Volumen nicht unterschritten werden, da sonst die Stromdichtevertteilung noch inhomogener und die Lebensdauer aktiver Zellenkomponenten zu klein wird. Dieses kritische Volumen ist bei Elektrolysen mit koaleszenzfördernden hydrophoben Einbauten kleiner. Dadurch können aufgrund des sinkenden Materialeinsatzes die Investitionskosten für die Elektrolysezelle selbst gesenkt und der Platzbedarf der elektrochemischen Reaktoren minimiert werden.

Ein weiterer positiver Effekt ist, daß durch die Verringerung des Schaumgehaltes in der Elektrolysezelle Druckschwankungen verhindert werden, die sich auf eine Membran oder ein Diaphragma lebensdauermindernd auswirken, da diese Druckschwankungen zu einer mechanischen Belastung dieser Zellenkomponenten führen. Hierzu gibt es bereits andere Lösungsansätze, wie die Integration eines Gas/Elektrolyt-Separationskanals im Kopf der Elektrolysezelle (US-PS 5,571,390). Dieser Lösungsansatz hat aber den entscheidenden Nachteil, daß nur Druckschwankungen minimiert werden, alle anderen Vorteile, wie beispielsweise die Homogenisierung der Stromdichte und eine damit verbundene Verlängerung der Lebensdauer aktiver Zellenkomponenten, werden nicht beeinflußt, da das eigentliche Problem, die Schaumbildung im elektroaktiven Bereich, unverändert bestehen bleibt.

Weiterhin hat der Einsatz von hydrophoben Einbauten den Vorteil, daß sich die Stromspannungscharakteristik verbessert. Dadurch wird der spezifische Energiebedarf der Verfahren gesenkt, der in der Regel den größten Anteil an den Produktkosten ausmacht.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung ist vorgesehen, daß die hydrophoben Einbauten im Bereich der Entstehung der Primärblasen angeordnet sind. Die Einbauten sind grundsätzlich in die Elektrolysezelle integriert, wobei diese sowohl zwischen der Elektrode und der Membran bzw. dem

Diaphragma hinter der Elektrode oder im Rückraum der Elektrode angeordnet sein können. Wesentlich ist lediglich, daß das entwickelte Gas mit den hydrophoben Einbauten sofort nach dessen Bildung in Kontakt kommt, wobei der opti-

male Zustand dann erreicht wird, wenn die Konzentration der hydrophoben Einbauten am Ort der Entstehung der Pri-märblasen besonders hoch ist.

So kann, wie experimentell nachgewiesen wurde, der Schaumgehalt im Anodenraum einer Chloralkalielektrolysezelle bei einer Stromdichte von 7 kA/m² um rund 55% von 70 bis 75% auf unter 20% gesenkt werden.

Die hydrophoben Einbauten sind bevorzugt in Form von Siebgeweben, Drahtgestricken, Netzen oder Füllkörpern ausgebildet. Dabei sind die Anforderungen an das Material der hydrophoben Einbauten chemische, mechanische und thermische Beständigkeit in Bezug auf die in der Elektrolysezelle auftretenden Temperaturen, Drücke und eintretenden bzw. gebildeten Medien.

Es ist desweiteren bevorzugt, eine möglichst gleichmäßige räumliche Verteilung der hydrophoben Einbauten in der Elektrolysezelle zu erreichen. Dabei soll ein möglichst großer freier Strömungsquerschnitt bzw. ein hoher Lückengrad erhalten bleiben. Deshalb sollten die Einbauten ein geringes Eigenvolumen einnehmen. Dazu ist vorteilhaft vorgesehen, daß der Leerraumanteil im Gehäuse der Elektrolysezelle etwa zwischen 60 bis 98% beträgt.

Weiterhin ist vorteilhaft vorgesehen, daß die offene Siebfläche der Siebgewebe, Drahtgestricken oder Netze im Bereich von 30 bis 80% liegt.

Hydrophobe Einbauten dieser Art können auch in ggf. der Elektrolysezelle nachgeschaltete Gas/Elektrolyt-Separationseinrichtungen eingebracht werden. Da die wesentliche Separation bereits in der Zelle selbst erfolgt, können die Apparaturdimensionen kleiner werden, wodurch ebenfalls die Investitionskosten und der Platzbedarf kleiner werden.

Ferner ist vorteilhaft vorgesehen, daß zusätzlich zu den hydrophoben Einbauten strömungsbeeinflussende Einbauten vorgesehen sind. Diese Einbauten können beispielsweise als Strömungsplatten ausgebildet sein, von denen eine beispielsweise im oberen Bereich angeordnet sein kann, um die Benutzung der Trennwand zu verbessern, während im unteren Bereich eine Strömungsplatte angeordnet sein kann, die aufgrund der Dichtendifferenz eine interne Zirkulation und somit eine Vermischung des Elektrolyten zur Folge hat. Dies verbessert die Konzentration zur Verteilung in der jeweiligen Kammer.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung beispielweise näher erläutert. Diese zeigt in:

Fig. 1 einen Schnitt durch zwei nebeneinander angeordnete Elektrolysezellen eines Elektrolyseapparates,

Fig. 2 bis 4 verschiedene Beispiele für hydrophobe Einbauten in einer Elektrolysezelle.

Ein allgemein mit 1 bezeichneter Elektrolyseapparat zur Durchführung elektrochemischer Prozesse weist mehrere, nebeneinander in einem Stapel angeordnete und in elektrischem Kontakt stehende plattenförmige Elektrolysezellen 2 auf, von denen beispielhaft zwei solche Elektrolysezellen 2 nebeneinander angeordnet dargestellt sind. Jede dieser Elektrolysezellen 2 weist ein Gehäuse aus zwei Halbschalen 3, 4 auf, die mit flanschartigen Rändern versehen sind, zwischen denen mittels Dichtungen 5 jeweils eine Trennwand (Membran oder Diaphragma) 6 eingespannt ist. Die Einspannung der Trennwand 6 kann ggf. auch auf andere Weise erfolgen.

Über der gesamten Tiefe der Gehäuserückwände 4A der jeweiligen Elektrolysezelle 2 sind beim dargestellten Ausführungsbeispiel parallel zueinander eine Mehrzahl von Kontaktstreifen 7 angeordnet, die durch Schweißen oder dergl. an der Außenseite der betreffenden Gehäuserückwand

4A befestigt oder aufgebracht sind. Diese Kontaktstreifen 7 stellen den elektrischen Kontakt zur benachbarten Elektrolysezelle 2, nämlich zur betreffenden Gehäuserückwand 3A, her, an welcher kein eigener Kontaktstreifen vorgesehen ist.

Innerhalb des jeweiligen Gehäuses 3, 4 sind jeweils an die Trennwand 6 angrenzend eine ebenflächige Anode 8 und eine ebenflächige Kathode 9 vorgesehen, wobei die Anode 8 bzw. die Kathode 9 jeweils mit fluchtend mit dem Kontaktstreifen 7 angeordneten Versteifungen verbunden sind, die als Stege oder sonstige Verbindung ausgebildet sind und der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Diese Stege stellen gleichzeitig die elektrische Verbindung der Anode bzw. Kathode 8, 9 zur jeweiligen Gehäuserückwand her.

Die Gehäusehälfte 3 bildet gemeinsam mit der Trennwand 6 und der Kathode 9 eine Kathodenkammer, die Gehäusehälfte 4 mit der Trennwand 6 und der Anode 8 eine Anodenkammer.

Zur Zuführung der Elektrolyseprodukte ist eine geeignete Einrichtung für die jeweilige Elektrolysezelle 2 vorgesehen, eine solche Einrichtung ist in den Zeichnungen nicht dargestellt. Ebenfalls ist in jeder Elektrolysezelle eine Einrichtung zum Abführen der Elektrolyseprodukte vorgesehen, diese ist jedoch ebenfalls nicht angegeben.

Die Elektroden (Anode 8 und Kathode 9) sind derart gestaltet, daß sie das Elektrolyseeingangsprodukt bzw. die Ausgangsprodukte frei durchfließen bzw. durchströmen lassen, wozu Schlitze oder dergl. vorgesehen sein können. Die

Aneinanderreihung mehrerer plattenförmiger Elektrolysezellen 2 geschieht in einem Gerüst, dem sogenannten Zellengerüst. Die plattenförmigen Elektrolysezellen werden zwischen den beiden oberen Längsträgern des Zellengerüstes so eingehängt, daß ihre Plattenebene senkrecht zur

Längsträgerachse steht. Damit die plattenförmigen Elektrolysezellen 2 ihr Gewicht auf den Oberflansch des Längsträgers übertragen können, besitzen sie an der oberen Plattenkante auf jeder Seite einen kragarmartigen oder vergleichbaren Halter.

Der Halter erstreckt sich horizontal in Richtung der Plattenebene und ragt über die Randung der Flansche hinaus. Bei den in das Gerüst eingehängten plattenförmigen Elektrolysezellen liegt die Unterkante des kragarmartigen Halters auf dem Oberflansch auf.

Die plattenförmigen Elektrolysezellen 2 hängen vergleichsweise wie Ordner in einer Hängekartei im Zellengerüst. Im Zellengerüst stehen die Plattenflächen der Elektrolysezellen in mechanischem und elektrischem Kontakt, so als ob sie gestapelt seien. Elektrolyseure dieser Bauform werden Elektrolyseure in Hängestapelbauart genannt. In einer anderen Ausführungsform werden die Elektrolysezellen nach dem Filterpressenprinzip im Zellengerüst eingehängt und mittels entsprechender Spannvorrichtungen gegeneinander gepreßt.

Durch Aneinanderreihung von mehreren Elektrolysezellen 2 in Hängestapelbauweise mittels bekannter Spanneinrichtungen werden die Elektrolysezellen 2 über die Kontaktstreifen 7 jeweils mit benachbarten Elektrolysezellen in einem Stapel elektrisch leitend verbunden. Von den Kontaktstreifen 7 fließt der Strom dann durch die Halbschalen über Stege oder Wellbänder in die Anode 8. Nach Durchtritt durch die Trennwand 6 wird der Strom von der Kathode 9 aufgenommen, um über Stege oder Wellbänder in die andere Halbschale bzw. deren Rückwand 3A zu fließen und hier in den Kontaktstreifen 7 der nächsten Zelle überzutreten. Auf diese Art und Weise durchsetzt der Elektrolysestrom den gesamten Elektrolysezellenstapel, wobei er an der einen Außenzelle eingeleitet und an der anderen Außenzelle abgeleitet wird.

Um während der Durchführung des elektrochemischen Prozesses in dem Elektrolyseapparat 1 eine Schaumbildung zu vermeiden, ist nun erfindungsgemäß vorgesehen, daß im Gehäuse der jeweiligen Elektrolysezelle 2 hydrophobe Ein-

bauten angeordnet sind. Diese hydrophoben Einbauten können beispielsweise in Form von Siebgeweben, Drahtgestricken, Netzen oder Füllkörpern ausgebildet sein, wie im einzelnen aus den Fig. 2 bis 4 dargestellt. Diese hydrophoben Einbauten sind in Fig. 2 bis 4 angedeutet und dort allgemein mit dem Bezugszeichen 12 bezeichnet. 5

Diese hydrophoben Einbauten 12 sind vorzugsweise in der Anodenkammer angeordnet. Sie können verschiedene geometrische Gestaltungen aufweisen, diese sind im einzelnen in Fig. 2 bis 4 dargestellt. 10

Zusätzlich zu diesen hydrophoben Einbauten 12 können auch noch strömungsbeeinflussende Einbauten vorgesehen werden, wie am besten aus Fig. 1 hervorgeht. Diese Einbauten können mit den erfundungsgemäßen hydrophoben Einbauten 12 sinnvoll kombiniert werden. Beispielhaft sind zwei verschiedene Strömungsplatten gezeigt. Im oberen Bereich der Anodenkammer ist eine Strömungsplatte 13 angeordnet, die die Benetzung der Trennwand 6 verbessert, während im unteren Teil der Anodenkammer eine Strömungsplatte 14 dargestellt ist, die aufgrund der Dichtedifferenz 20 eine interne Zirkulation und somit eine Vermischung des Elektrolyten zur Folge hat. Dies verbessert die Konzentrationsverteilung in der betreffenden Kammer. 15

Patentansprüche

25

1. Elektrolyseapparat zur Durchführung elektrochemischer Prozesse mit wenigstens einer plattenförmigen Elektrolysezelle, die ein Gehäuse aufweist, wobei das Gehäuse Einrichtungen zum Zuführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseeingangsstoffe und Einrichtungen zum Abführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseprodukte und eine Anode und Kathode aufweist, wobei die Anode und die Kathode von einer Trennwand voneinander getrennt und mit der jeweils zugeordneten Rückwand des Gehäuses elektrisch leitend verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, daß im Gehäuse (3, 4) der jeweiligen Elektrolysezelle (2) wenigstens in einer von der Trennwand (6) begrenzten Gehäusenhälfte hydrophobe Einbauten (12) vorgesehen sind. 30
2. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Einbauten (12) im Bereich der Entstehung der Primärblasen angeordnet sind. 45
3. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Einbauten (12) in Form von Siebgeweben, Drahtgestricken, Netzen oder Füllkörpern ausgebildet sind.
4. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß der Leerraumanteil im Gehäuse der Elektrolysezelle etwa zwischen 60 bis 98% beträgt. 50
5. Elektrolyseapparat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die offene Siebfläche der Siebgewebe, Drahtgestricke oder Netze im Bereich von 30 bis 80% liegt.
6. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den hydrophoben Einbauten (12) strömungsbeeinflussende Einbauten (13, 14) vorgesehen sind. 55 60

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

65

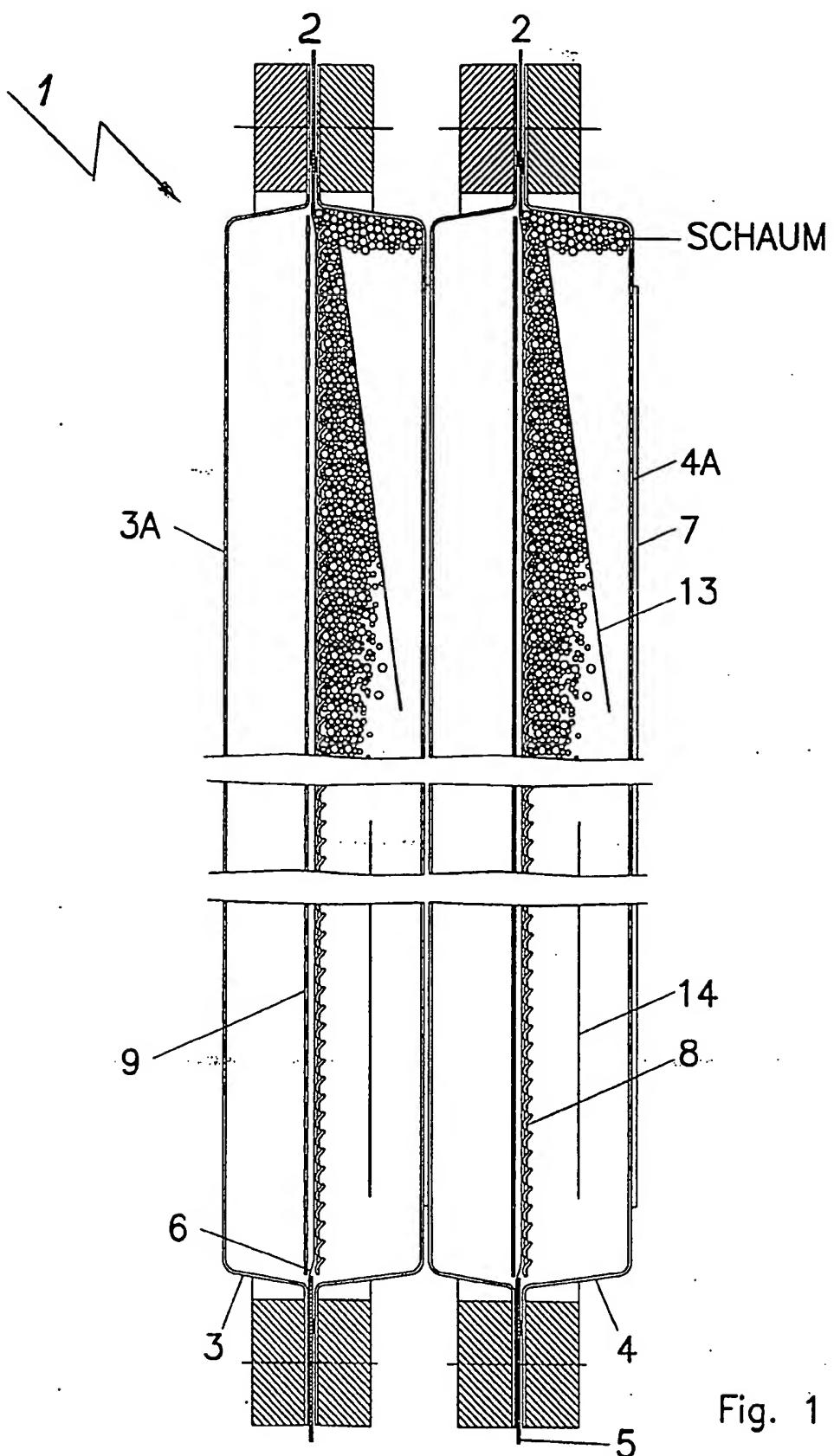


Fig. 1

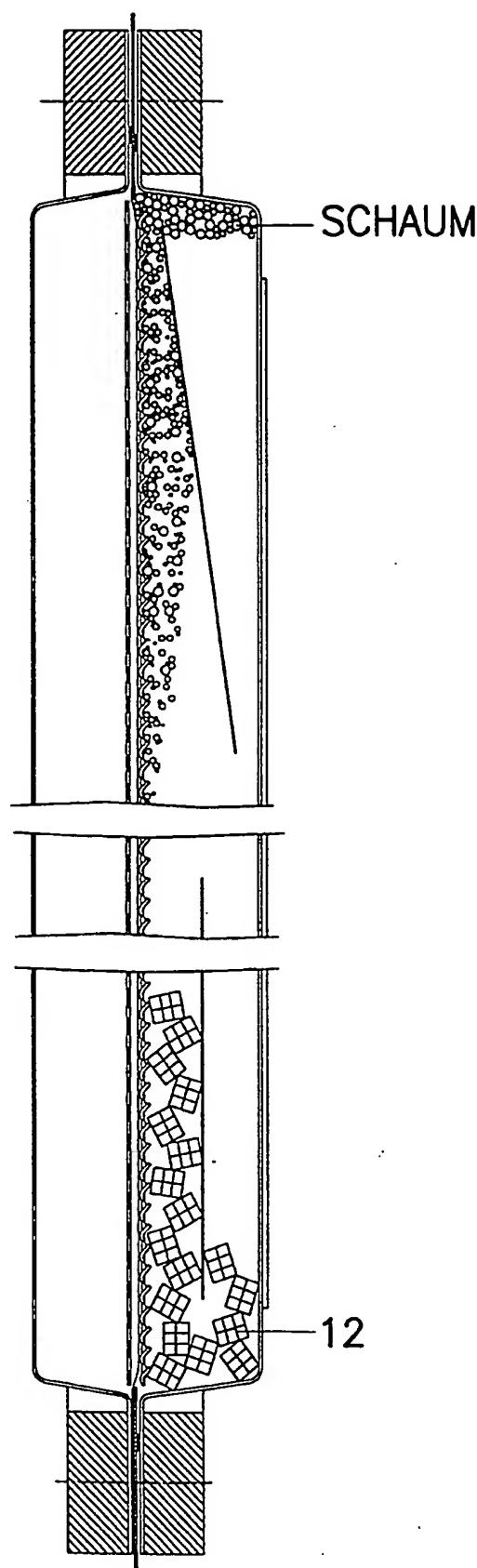


Fig. 2

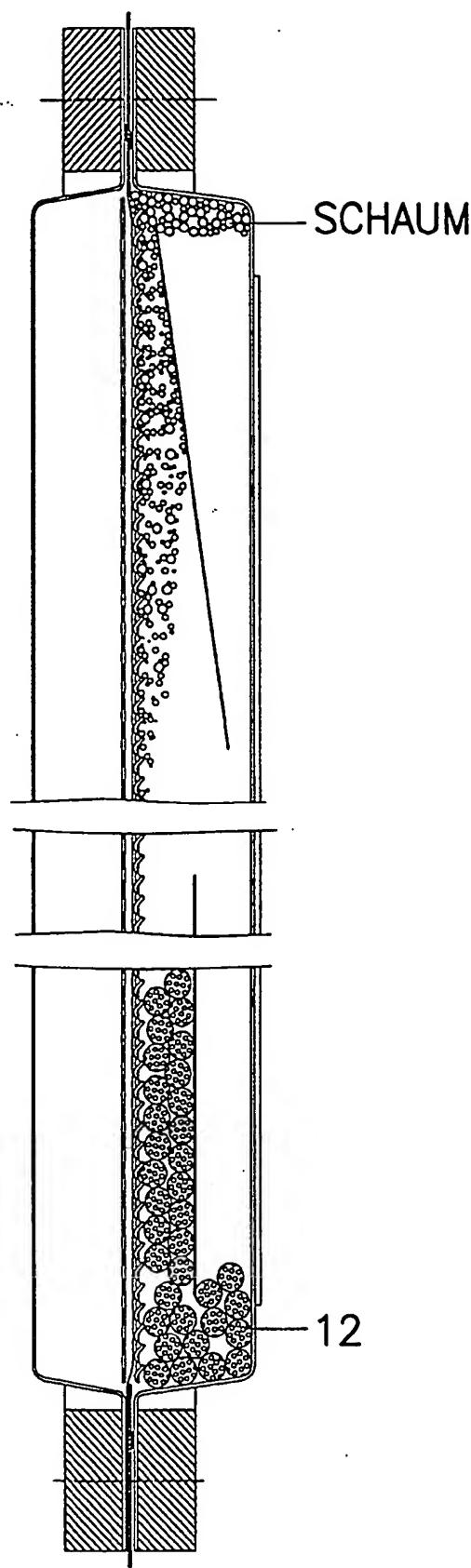


Fig. 3

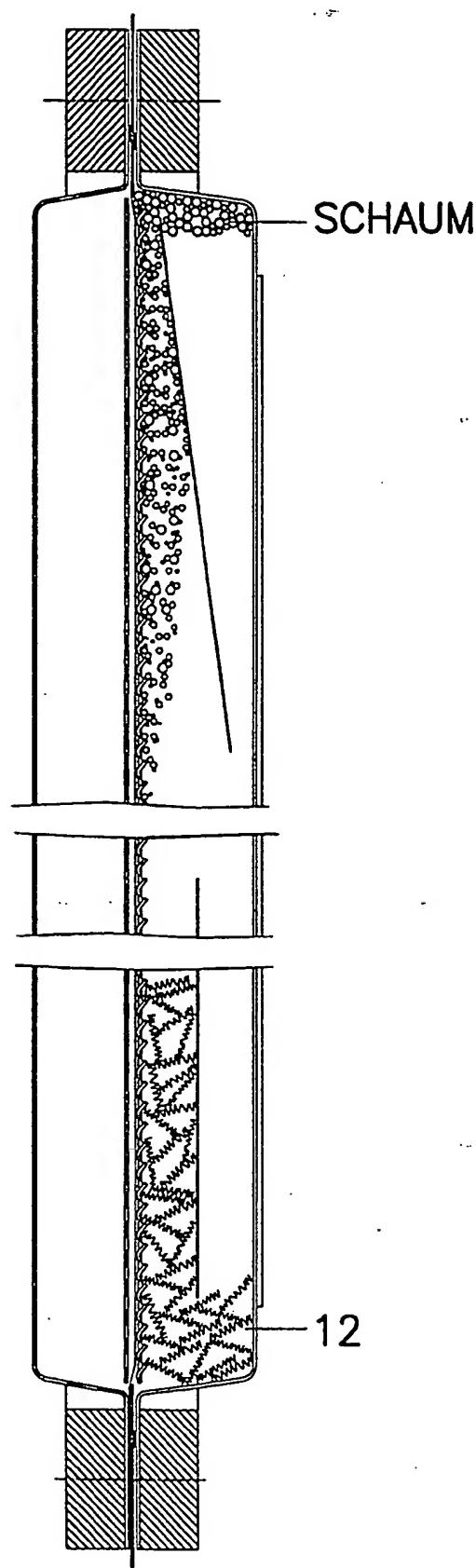


Fig. 4